



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 222 881 A1

4(51) C 08 F 2/24
C 08 F 118/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 262 094 4

(22) 19.04.84

(44) 29.05.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Kakuschke, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Fischer, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Opitz, Ingrid, Dipl.-Chem.; Meinecke, Annelie, Dipl.-Chem.; Mautner, Gottfried, Dr. Dipl.-Chem.; Reiß-Wunderling, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserten rheologischen Eigenschaften

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserten rheologischen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation. Ziel der Erfindung ist es, die Eigenschaften von mit Polyvinylalkohol stabilisierten Polyvinylacetatdispersionen so zu verbessern, daß sich deren Viskosität bei mechanischer Beanspruchung nicht oder nur unwesentlich ändert, die chargenbedingten Schwankungen in der Viskosität und damit der Aufwand zur Herstellung von Produkten in der vom Anwender geforderten Qualität infolge Wegfalls des Mischens mehrerer Chargen sich verringern und das Anwendungsspektrum dieser Latices erhöht wird. Erfindungsgemäß wird als Schutzkolloid ein Polyvinylalkohol mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung eingesetzt. Die unter Verwendung dieses Polyvinylalkohols hergestellten Polyvinylacetatdispersionen sind homogen, stabil und koagulatfrei und eignen sich ausgezeichnet als Klebe- und Bindemittel.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserten rheologischen Eigenschaften

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen, vorrangig geeignet als Bindemittel für Klebstoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verwendung von Polyvinylacetatdispersionen vorwiegend als Bindemittel für Anstrich- und Klebstoffe ist seit

langem bekannt. Zu ihrer Stabilisierung werden hauptsächlich, vor allem wenn die Finallatexes als Bindemittel für Klebstoffe eingesetzt werden sollen, Schutzkolloide, vorzugsweise Polyvinylalkohol, verwendet. Für die auf diese Weise erhaltenen Produkte sind chargenbedingte Schwankungen in der Viskosität und im Viskositätsverhalten bei mechanischer Beanspruchung typisch, wobei derartige Qualitätsunterschiede bereits in einer geringfügig anderen Struktur der Polyvinylalkohollösung ihre Ursache haben können. Zudem besitzen Polyvinylacetatdispersionen mit einem Feststoffgehalt $\geq 55\%$ ein geringeres Wasserretentionsverhalten, wodurch ein gleichmäßiger Auftrag der Dispersion auf dem zu verklebenden Material, vor allem wenn aus technologischen Gründen bei höherer Temperatur gearbeitet werden muß, nicht mehr gewährleistet werden kann.

Diesem Effekt, wie auch dem unzureichenden Sedimentationsverhalten dieser Dispersionen bei Lagerung, kann im allgemeinen durch eine Erhöhung der Polyvinylalkoholmenge entgegengewirkt werden. Ein solcher Schritt ist jedoch aus materialökonomischen Gründen nicht in jedem Fall zu vertreten. Da damit andererseits auch eine Erhöhung der Latexviskosität verbunden ist, bedingt dies gleichzeitig Probleme bei der ausreichenden Durchmischung des Reaktionsproduktes während der Polymerisation sowie bei der Verarbeitung des Finallatex.

In einigen Patentschriften ist die Verwendung von Polyvinylalkoholgemischen, die sich im Molekulargewicht und Restacetylgruppengehalt unterscheiden, beschrieben. Dadurch soll eine Erniedrigung der Strukturviskosität bzw. Verbesserung der Wasserfestigkeit (DE-OS 2 040 395), eine Erhöhung der Festigkeit der Holzverklebungen und der Stabilität (DE-AS 1 745 436) sowie eine Verringerung der

Neigung zur Schaumbildung in der Startphase der Polymerisation (DE-AS 1 720 714) erreicht werden. In allen Fällen sind jedoch stets 2 verschiedene Polyvinylalkoholtypen erforderlich, und die Probleme, wie die Reduzierung der chargenbedingten Schwankungen in den rheologischen Eigenschaften oder die Erhöhung der Dauer der Wasserretention der Filme von Latices mit erhöhtem Feststoffgehalt werden dadurch nicht gelöst. Einige andere Patente (DE-OS 2703 653, JA-PS 79/135 882) beschreiben die Verwendung von modifizierten Schutzkolloiden, erhalten durch Copolymerisation von Vinylacetat beispielsweise mit Acrylsäurederivaten und nachfolgender Verseifung. Die Herstellung derartiger Produkte ist verfahrensmäßig aufwendiger, zudem liegen sie durch die Verwendung der im Vergleich zum Vinylacetat teureren Monomeren kostenmäßig ungünstiger.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Eigenschaften von mit Polyvinylalkohol stabilisierten Polyvinylacetatdispersionen so zu verbessern, daß sich deren Viskosität bei mechanischer Beanspruchung nicht oder nur unwesentlich ändert, die chargenbedingten Schwankungen in der Viskosität und damit der Aufwand zur Herstellung von Produkten in der vom Anwender geforderten Qualität infolge Wegfall des Mischens mehrerer Chargen sich verringern und das Anwendungsspektrum dieses Latices erhöht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserten rheologischen Eigenschaften durch Emulsions-

polymerisation und unter Verwendung eines geeigneten Polyvinylalkohols zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Herstellung der Polyvinylacetat-Dispersionen als Schutzkolloid ein Polyvinylalkohol mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung eingesetzt wird. Der Polyvinylalkohol besteht hierbei zu über 90 %, vorzugsweise 90 bis 95 %, aus einem Anteil mit einem Molekulargewicht $> 10000 \text{ g.mol}^{-1}$, während der Rest nur ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3000 bis 4000 g.mol^{-1} , bestimmt durch Gelpermeationschromatografie, besitzt.

Die Emulsionspolymerisation gemäß dem Prinzip der Erfindung kann sowohl nach der Batch-Technologie (Gesamtvorlage des Monomeren) als auch durch eine Monomerteilvorlage oder nach dem ausschließlichen Monomerzulaufverfahren erfolgen. Die Polymerisation wird zwischen 65 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 70 und 80 °C, durchgeführt. Durch den Einsatz von Aktivatoren ist auch eine Polymerisation bei einer Temperatur zwischen 40 und 65 °C möglich. Die Polymerisationszeit ist von der Höhe der gewählten Initiatormenge und von den bestehenden Möglichkeiten zur Abführung der freiwerdenden Polymerisationswärme abhängig. Sie sollte im Bereich zwischen 3 und 8 Stunden, vorzugsweise zwischen 4 und 6 Stunden, liegen.

Der Polyvinylalkohol mit der bimodalen Molekulargewichtsverteilung ist dadurch charakterisiert, daß er einen Restacetylgruppengehalt von 0 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 14 Mol-%, und eine Viskosität der 4%igen Lösung zwischen 8 und 12 mPas besitzt. Die Lösungsviskosität

des Schutzkolloids ist jedoch nicht kritisch, es können sowohl Polyvinylalkohole mit einer höheren oder niederen Lösungsviskosität eingesetzt werden, wenn sie einen kürzerkettigen Anteil aufweisen.

Die Menge an dem erfindungsgemäßen Polyvinylalkohol, der zur Herstellung der Polyvinylacetatdispersionen eingesetzt wird, liegt je nach Anwendungsgebiet zwischen 3 und 12 %, vorzugsweise 4 bis 10 %, bezogen auf das Monomere. Für die Erzielung bestimmter Eigenschaften ist es möglich, diesem Polyvinylalkohol noch andere Schutzkolloide (Zellulosederivate, durch Verseifung von Polyvinylacetat-Copolymerisaten erhaltene Produkte) oder anionische oder nichtionogene Tenside in geringen Mengen zuzusetzen.

Zur Initiierung können die üblichen wasserlöslichen Initiatoren, wie Wasserstoffperoxid, die Alkali- und Erdalkalipersulfate, -perphosphate oder -perborate, ggf. in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Fe^{II} -Salzen, Wein-, Ascorbin- oder Ameisensäure, Kalium- oder Natriummetabisulfit und Natrium- oder Zinkformaldehydsulfoxylat, Verwendung finden. Der Einsatz der wasserlöslichen Initiatoren kann auch im Gemisch mit monomerlöslichen Initiatoren, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid oder Diisopropylperoxidicarbonat erfolgen.

Die Initiatormenge ist von der gewählten Menge an Schutzkolloid bzw. Emulgator und vom Anteil an ggf. noch mit verwendeten Comonomeren abhängig und liegt im Bereich zwischen 0,05 und 0,5 %, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 %, bezogen auf das Monomere, wovon 20 bis 50 % am Start der Polymerisation vorgelegt und der Rest parallel zum Monomerzulauf dem Reaktionsgemisch konti-

nuierlich zugeführt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen sind Homopolymerisate von Vinylacetat oder Copolymerisate des Vinylacetats mit anderen Vinylestern wie Vinylpropionat oder Vinylversat mit einem Feststoffgehalt zwischen 45 und 70 %, vorzugsweise 50 bis 60 %.

Zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der Verklebungen ist es auch möglich, zusätzlich in Mengen bis zu 2 % bezogen auf Vinylacetat zur Vernetzung befähigte Gruppen enthaltende Monomere, wie N-Methylolverbindungen von Derivaten der Acrylsäure, die dem Reaktionssystem kontinuierlich hinzugefügt werden, und/oder mehrfach ungesättigten Verbindungen (Divinyladipat, Vinylcarbonat, Allylacrylat, Allylmethacrylat) zu verwenden.

Der Polyvinylalkohol mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung eignet sich auch zur Stabilisierung von Druckpolymerdispersionen auf Basis von Vinylacetat-Ethen bzw. Vinylacetat-Ethen-Vinylchlorid.

Um ein Absinken des pH-Wertes < 4 während der Polymerisation insbesondere bei Initiierung mit Salzen der Peroxidischwefelsäure zu verhindern, ist es zweckmäßig, der wäßrigen Phase vor dem Start Puffersubstanzen wie Natriumbicarbonat oder Natriumacetat zuzusetzen.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen Polyvinylesterdispersionen sind homogen, stabil und koagulatfrei. Auch bei längerer Lagerung ist kein Abscheiden von Serum über dem Latex zu erkennen. Die Viskosität, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter "Rheotest RV" in der

Meßeinrichtung S 3 bei einem Schergefälle von $24,3 \text{ sek}^{-1}$ und einer Temperatur von 298 K , war von den Reaktionsbedingungen (Polyvinylalkohol- und Initiatormenge, Reaktionstemperatur, Monomerzulaufzeit, eingestellter Feststoffgehalt, Rührverhältnisse u. a.) abhängig und kann auf diese Weise zwischen 2000 und 30000 mPas (obere Grenze der Verarbeitbarkeit) eingestellt werden.

Die Dispersionen gemäß der Erfindung sind im Vergleich zu denen, die unter Verwendung eines Polyvinylalkohols ohne den kurzkettigen Anteil hergestellt worden sind, dadurch ausgezeichnet, daß

- die chargenbedingten Schwankungen in der Viskosität bei Vorliegen gleicher Reaktionsbedingungen sehr gering sind
- die Viskosität sich auch bei einer stärkeren mechanischen Beanspruchung sich nahezu nicht ändert
- die Sedimentation geringer ist und die klebtechnischen Eigenschaften verbessert sind
- die Wasserretention der Filme verlängert ist, was einen stets gleichmäßigen Auftrag der Dispersion auf den zu beschichtenden Materialien, auch bei ungünstigen Bedingungen (höhere Temperaturen) ermöglicht.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Polyvinylesterdispersionen sind für eine Verwendung als Klebstoff, vorzugsweise Holzklebstoff, ausgezeichnet geeignet, jedoch können sie auch als Bindemittel für Anstrichstoffe sowie in der Textil- und Bauindustrie eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Herstellung der Polyvinylesterdispersionen erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Ein Reaktor, versehen mit einem Rührer, Rückflußkühler und einem Mantel zum Kühlen und Heizen wird mit einer Polyvinylalkohollösung, die zuvor auf den für die Emulsionspolymerisation optimalen pH-Wert mittels Soda oder Ameisensäure eingestellt wurde, beschickt. Nachdem der Polyvinylalkohollösung 10 % der Vinylacetatgesamtmenge hinzugefügt wurde, wird das Gemisch auf 60 °C aufgeheizt und anschließend die Polymerisation durch die Zugabe von 30 % der Initiatorgesamtmenge gestartet. Während der Polymerisation des vorgelegten Vinylacetats steigt die Reaktorinnentemperatur auf etwa 72 °C an. Bei Erreichen dieser Temperatur beginnt man mit dem 4 Stunden währenden kontinuierlichen Zulauf des Vinylacetats sowie der restlichen Initiatorlösung. Nach Zulaufende, bei der die Innentemperatur etwa 78 °C beträgt, läßt man das Gemisch noch eine Stunde nachpolymerisieren.

Die Rezepturen für die Ausführungsbeispiele sowie die Qualitätskennziffern der hierbei erhaltenen Latices können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden.

Bestandteile (Gew.-Teile)	Beispiele										Vergleichsbei- spiele			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vinylacetat	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Polyvinylalkohol	5	5	5	5	8	5	4,5	7	5	8	4,5	4,5	4,5	4,5
- Visk. 4%ige Lsg. (mPas)	13	13	13	13	15	15	13	13	11	11	11	11	11	11
- Restacetatgehalt (Mol-%)	12,5	12,5	12,5	12,5	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2
- kurzkettiger Anteil vorhanden	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ameisensäure	0,05	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ S ₂ O ₈			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Na-acetat			0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Wasser	105	105	105	105	107	105	72	73	105	107	107	107	107	72

Kennziffer	Beispiele										Vergleichs- beispiele	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Feststoffgeh. (%)	49,9	49,85	50,1	50,0	50,3	50,1	59,2	59,5	50,2	50,2	29,1	
Viskosität (mPas)	45340	45860	24250	23685	47815	26370	32415	45250	35210	52435	40375	
Schergef. 1 sek ⁻¹												
Viskosität (mPas)	8310	7825	5472	5388	10351	5713	9523	14820	6527	12444	16322	
Schergef. 24,3 sek ⁻¹												
Viskositätsänderung bei mech. Beanspru- chung (%)	8,4	7,3	4,2	4,4	1,5	4,5	3,4	1,2	15,3	10,3	10,8	
Zeit bis zum Antrock- nen eines 0,1 mm dünnen Films (min)	6:10	6:08	7:30	7:40	9:23	7:10	3:10	4:15	4:25	5:10	1:10	
Festigkeit der Holz- verklebung nach 24 h (N/mm ²)	11,2	11,3	11,6	12,1	13,4	11,8	12,5	13,0	10,7	12,4	11,1	
Sedimentation nach 6 Mon. Lagerung (%)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	2	2	

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetatdispersionen mit verbesserten rheologischen Eigenschaften unter Verwendung von Polyvinylalkohol als Dispergator und den für die Emulsionspolymerisation üblichen Initiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß ein Polyvinylalkohol mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Polyvinylalkohol mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung zu ≥ 90 % aus einem Anteil mit einem Molekulargewicht $> 10000 \text{ g mol}^{-1}$ und der Rest aus einem Anteil mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 3000 bis 4000 g mol^{-1} besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Polyvinylalkohol mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung einen Restacetylgruppengehalt bis zu 20 Mol-% aufweist und in einer Menge von 3 bis 15 %, bezogen auf das Monomere, eingesetzt wird.